

Studio dell'anisotropia magnetica in un magnete a singola molecola contenente uno ione Disprosio

Candidato: Giuseppe Cucinotta

Relatore: Prof.ssa Roberta Sessoli (roberta.sessoli@unifi.it)

Negli ultimi anni lo studio dei magneti a singola molecola (SMM dall'acronimo del termine inglese Single Molecule Magnet) ha ricoperto sempre maggiore interesse sia nell'ambito della ricerca applicata, per via delle loro possibili applicazioni nel campo dell'immagazzinamento dell'informazione, che in quello della ricerca pura, per via della loro caratteristica di mostrare comportamenti quantistici. Si tratta di molecole contenenti centri paramagnetici costituiti da ioni metallici che mostrano un comportamento analogo a quello dei magneti massivi, ovvero l'apertura di un ciclo di isteresi. La bistabilità magnetica è in questo caso una proprietà della molecola e non un fenomeno cooperativo. Il comportamento magnetico dei SMM può essere descritto tramite un modello di potenziale a doppia buca, dove le due buche sono caratterizzate da orientazione opposta dello spin. In assenza di campo i due minimi del potenziale hanno la stessa energia ed il sistema può indifferentemente trovarsi in uno stato di magnetizzazione o nell'altro. Il passaggio da una buca all'altra è promosso dall'attivazione termica. Una peculiarità dei SMM è quella di presentare un ulteriore meccanismo di rilassamento costituito da un effetto tunnel tramite il quale la popolazione di spin può variare senza il superamento della barriera energetica. In questo ambito gioca un ruolo essenziale l'anisotropia magnetica della molecola in quanto correlata all'altezza della barriera tra i due pozzi. Questo significa che quanto maggiore è l'anisotropia magnetica della molecola tanto più lento è il meccanismo di rilassamento. Inoltre, quanto maggiore è la simmetria tanto meno efficaci sono i meccanismi di tunnel.

La presenza di una forte anisotropia magnetica, unita ad un alto momento magnetico, ha reso alcuni tra gli ioni trivalenti delle terre rare interessanti soggetti di studio al fine di ottenere SMM con un alto tempo di rilassamento. Nel mio lavoro di tesi mi sono occupato di studiare l'anisotropia magnetica di un cristallo di $\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: un sistema molecolare costituito da uno ione disprosio coordinato dall'anione tetra negativo dell'acido 1, 4, 7, 10 tetra-azaciclo-dodecano N, N', N'', N''' tetra-acetico. Questo composto, oltre a comportarsi da SMM, è diffusamente studiato come mezzo di contrasto nella diagnostica per immagini basata sulla Risonanza Magnetica Nucleare. Durante il mio lavoro di tesi ho messo a punto una procedura affidabile ed efficace per lo studio dell'anisotropia magnetica mediante la misura della dipendenza angolare della magnetizzazione. L'applicazione di questa metodica allo studio del DyDOTA mi ha permesso di individuare l'asse di facile magnetizzazione e di confermare il peculiare comportamento dinamico con due diversi regimi precedentemente osservati su un campione policristallino. Tramite misure di luminescenza si è data una stima della separazione energetica tra i livelli del multipletto fondamentale ed i risultati sono stati correlati alla dinamica della magnetizzazione. Il risultato più importante di questo lavoro di tesi, ottenuto dalla dipendenza angolare della magnetizzazione, è la determinazione dell'orientazione del tensore di anisotropia rispetto alla struttura della molecola. La molecola di DyDOTA è caratterizzata da una simmetria idealizzata con un asse quaternario coincidente con il legame fra lo ione Dy e la molecola di acqua apicale. Ad oggi la comunità scientifica, basandosi su semplici correlazioni fra struttura e proprietà non comprovate da esperimenti, ritiene che l'asse di facile magnetizzazione del disprosio coincida con tale asse di simmetria molecolare. Le misure effettuate durante il lavoro di tesi mostrano invece che l'asse di anisotropia magnetica è diretto ortogonalmente a quello idealizzato di simmetria molecolare. Per mezzo di una collaborazione esterna è stato inoltre possibile confrontare il nostro risultato con quelli provenienti da calcoli *ab initio*, evidenziando un buon accordo fra i due. In aggiunta, i risultati dello studio *ab initio* suggeriscono che la direzione dell'asse di anisotropia sia legata alla posizione degli atomi di idrogeno della molecola di acqua coordinata. Questo risultato è molto importante nel campo del magnetismo molecolare per la progettazione di nuovi SMM; potrebbe avere ricadute anche più ampie in quanto suggerisce un meccanismo più complesso nel funzionamento di questi composti come mezzi di contrasto nella risonanza magnetica nucleare.